

PCT

国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C22C 38/00, 33/02, H01F 1/08	A1	(11) 国際公開番号 WO00/12771 (43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03840 (22) 国際出願日 1998年8月28日(28.08.98) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-0012 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 長谷川寛(HASEGAWA, Hiroshi)(JP/JP) 広瀬洋一(HIROSE, Yoichi)(JP/JP) 〒369-1871 埼玉県秩父市下影森1505番地 昭和電工株式会社 秩父工場内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 村井卓雄(MURAI, Takuo) 〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目26番11号 浜田ビル3階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CN, FI, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: ALLOY FOR USE IN PREPARATION OF R-T-B-BASED SINTERED MAGNET AND PROCESS FOR PREPARING R-T-B-BASED SINTERED MAGNET

(54)発明の名称 R-T-B系焼結磁石の製造に使用される合金及びR-T-B系焼結磁石の製造方法



(57) Abstract

Processes for the preparation of a sintered alloy comprising $R_2Fe_{14}B$ as a magnetic phase constituting a main phase include a binary alloy process wherein a main phase alloy having a lower R content than the above phase is mixed with a grain boundary phase alloy rich in R component and serving as a liquid phase in the sintering in order to prepare a mixture to be used as the starting material. The conventional main phase alloy has a structure comprising the $R_2Fe_{14}B$ phase and, in addition, a large amount of an easily oxidizable lamella R-rich phase and a harmful dendrite α phase. On the other hand, the main phase alloy of the invention has a low dendrite α phase content and a low lamella R-rich phase and contains a lamella α -Fe phase. This contributes to excellent oxidation resistance and improved properties of the magnet. The preparation of a sintered magnet by mixing the main phase alloy with the grain boundary phase alloy by the binary alloy method can reduce abnormal growth of crystal grains.

$R_2Fe_{14}B$ を主相の磁性相とする焼結合金の製造方法における、同相よりもR量が少ない主相系合金と、焼結において液相を供給するR成分に富んだ粒界相合金とを混合して原料とする二合金法があり、従来の主相系合金の組織は $R_2Fe_{14}B$ 相の他に多量の酸化され易いラメラー状Rリッチ相と、有害なデンドライト状 α 相も含有していた。本発明が提供する主相系合金はデンドライト状 α 相が少なく、ラメラー状Rリッチ相も少なく、ラメラー状 α Fe相を含有している。このため、耐酸化性に優れ、その結果磁石の特性が向上する。また本発明の主相系合金と粒界相合金と混合して二合金法により焼結磁石を製造することにより、結晶粒の異常成長も少なくすることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スードン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロ伐キア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シェラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴー
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダッド・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	イスランド	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴースラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

R-T-B系焼結磁石の製造に使用される合金及びR-T-B系焼結磁石
5 の製造方法

技術分野

本発明は高性能R-T-B系焼結磁石の製造に用いられる合金と該焼結磁石の製造方法に関し、さらに詳しくは主にモーター等に用いられる、高保磁力R-T-B系焼結磁石の製造に用いられる原料合金と該焼結合金の製造方法に関する。

背景技術

高性能焼結磁石として代表的なR-T-B系焼結磁石（但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種、TはFe、但し一部をCo, Niの1種または2種で置換できる遷移元素）は磁石応用部品の小型化、軽量化ならびに高性能化を支える必要不可欠な機能材料である。R-T-B系焼結磁石はエレクトロニクス製品やOA、FA用の各種モーター、医療用診断装置などの広範囲な分野で応用されている。また最近R-T-B系焼結磁石は自動車用の各種モーターとしても使用されている。

R-T-B系焼結磁石は、磁性を担う強磁性相 $R_2T_{14}B$ 相、Rリッチ相（Nd等の希土類元素の濃度が高い非磁性相）およびBリッチ相（Bが富んだ非磁性相であり、例えばRがNdの場合 $Nd_{1.1}Fe_2B_4$ 相である）から成る。

25 R-T-B系焼結磁石の製造に使用される原料合金も通常、 $R_2T_{14}B$ 相、Rリッチ相およびBリッチ相から成る。これらの相のうちRリッチ相は液相焼結の担い手であり、焼結磁石の特性を向上させるといった重要な働きをするので必要不可欠な相である。このRリッチ相は酸化し易いので、焼結磁石の製造工程で酸化される。酸化後にもある程度以上の有効な

Rリッチ相が焼結時に残るよう、焼結合金のR含有量はR₂T₁₄BのR含有量である11.8 at%よりもかなり多くなる。

ところが、焼結磁石が高特性になるほど強磁性相であるR₂T₁₄B相の体積率を高める必要があり、このためRリッチ相の体積率が減少してしまう。したがって金型铸造法で原料合金を铸造した場合、インゴット中でRリッチ相の分散が悪くなり、局部的なRリッチ相不足を生じる。このようなインゴットを粉碎した原料粉末を使用した焼結磁石では十分な磁気特性が得られ難くなる。

一方、R₂T₁₄B相の体積率が高い組成の合金ほど、デンドライト状 α Fe相が生成し易くなる。この α Fe相は原料合金の粉碎性を著しく害する結果、粉碎粉の組成変動が起こるとともに、焼結磁石の磁気特性の低下やバラツキの増加を引き起こす。この α Fe相は、Arガスなどの不活性ガス中または真空中1000°C以上で原料を長時間熱処理することによりかなりの量を消失させることができる。しかし、この熱処理を施すと、Rリッチ相の分散性が悪くなるので磁気特性を改善することはできない。

このため、高特性焼結磁石製造に関するこれらの問題を解決するための方法としては、ストリップキャスティング法が提案されている（例えば、特開平5-22488号公報、特開平5-295490号公報）。この方法は、回転ロールの表面に溶湯を供給して合金を製造するに際してロールの周速度と溶湯供給量を制御することにより、平均厚さ0.1~0.5m程度の薄帯合金を製造することができる。したがって、この方法では、従来の金型铸造法よりも凝固時の冷却速度が高くなり、Rリッチ相が微細に分散し、デンドライト状 α Fe相が生成し難い合金を製造することができる。この方法によれば、例えばNd-Fe-B系合金ではNd量が28.5重量%程度までデンドライト状 α Fe相のない合金にすることができる。

一方、R含有量の少ないR-T-B系合金（以下、「主相系合金」と呼ぶ）とR含有量が多いR-T系合金またはR-T-B系合金（以下、「粒界相合金」と呼ぶ）とを別々に準備し、これらの合金を混合して焼結磁石

を製造する二合金混合法が提案されており（例えば、特開平4-338607号公報）、これらの粒界相合金にCoを添加することにより、化学的に安定な $R_3(Fe \cdot Co)$ を生成させて焼結磁石製造時での粒界相合金の酸化を抑えることができる（特開平7-283016号公報）。

5 表面を若干酸化させたR-T-B系合金微粉末は大気に晒しても急激な酸化は起きないので、大気中での磁場成形が可能となる。そこで、焼結磁石製造において通常行われる微粉碎工程、例えばジェットミル粉碎工程で、微量の酸素ガスが混入した不活性ガス雰囲気中で微粉碎を行い、酸素濃度が4000~10000 ppmの微粉末を製造し、大気中で磁場成形
10 する。

ところが、R量の少なく、Rリッチ相が少ない高性能焼結磁石ほど、磁石特性を低下させないための許容酸素濃度が低下する。このため、少ないRリッチ相を有效地に活用するため、上述のような微粉の表面を酸化させることができず、また磁場成形機で成形する際に、金型全体をN₂ガスやArガス雰囲気のグローブボックスに入れて、グローブボックス内で磁場成形するなどの工夫が必要になる。また、その他の工程でも、酸化の原因をできるだけ取り除く必要があり、このためコストアップになる。

一方、焼結磁石の保磁力と角型性を低下させないためには、結晶粒の大きさを10~30 μm程度に抑える必要がある。ところが焼結磁石の酸素濃度を低く抑えすぎると、焼結時に結晶粒が異常成長し易くなり、場合によつては1mm程度まで成長することがある。

発明の開示

本発明者は、焼結磁石製造工程で酸化し難く、結晶粒の異常成長も起き難い、R-Fe-B系高性能焼結磁石の製造に用いられる原料合金および焼結磁石の製造方法、さらに詳しくは主にモーター等に用いられる高保磁力希土類焼結磁石製造に用いられる原料合金と焼結磁石の製造法について検討した。その結果、R成分がR₂T₁₄Bより少ない主相系合金と粒界相合金を混合する二合金混合法で焼結磁石を製造した場合に、焼結磁石製造

工程での酸化が少なく、さらに焼結時に結晶粒の異常成長もないことを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明は、 $R_2T_{14}B$ （但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種であり、Tは一部をCoおよびNiの1種または2種で置換できるFeであり、Bは一部をC、Nの1種または2種で置換できるB（ほう素）である）からなるR-T-B系焼結磁石の製造に用いられる原料合金において、

前記Rは、1～6at%のDyと、残部NdおよびPrの少なくとも1種とからなる合計量が10～11.8at%の希土類元素であり、かつBの含有量が5.88～8.00at%であり、マトリックスの第1の領域にデンドライド状 α Fe相が分散することがあり、かつ第1の領域とは別の第2の領域にラメラー状 α Fe相が分散しており、さらに第1の領域とデントライト状 α Fe相の合計が0～10体積%であり（すなわち α Fe相が生成せずこの合計が0体積%のこともある）、かつ第2の領域とラメラー状 α Fe相の合計が5体積%以上であることを特徴とするR-T-B系焼結磁石の製造に用いられる原料合金を提供する。

すなわち、本発明はR含有量の少なく実質的にRリッチ相がないため単独では液相焼結させることができないR-T-B系主相系合金と、R含有量が多く本主相系合金にRリッチ相を供給する働きを担うR-T系またはR-T-B系粒界相合金の1種または2種を混合して焼結磁石を製造する方法において、下記（1）～（3）を特徴とする。

（1）主相系合金

組織については、 $R_2T_{14}B$ （但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種であり、Tは一部をCo、Niの1種または2種で置換できるFeであり、Bは一部をC、Nの1種または2種で置換できるB（ほう素）である）のマトリックス中に、デントライト状 α Fe相が分散生成している（詳しくは後述する）領域が10体積%以下である。

組成については、Rが実質的にNd、Pr、Dyから成り、その含有量の合計が10～11.8at%であり、このうちDyが1～6at%含有

されており、Bの含有量が5.88～8.00 at%であり、残部Tから成る。

(2) 粒界相合金

Rが15 at%以上含まれた、R-T系合金またはR-T-B系
5 合金である。好ましくはCo含有量が1 at%以上である。

(3) 焼結磁石の製造方法

60 重量%以上の主相系合金と40 重量%以下の粒界相合金を配合して焼結磁石を製造する。

以下に本発明について詳述する。

10 本発明の主相系合金の特徴は、ストリップキャスティング法により製造され、一般に使用されている焼結用磁石製造用原料合金に存在する酸化し易いラメラー状Rリッチ相が存在せず、ラメラー状 α Fe相が生成していることである。したがって焼結磁石製造時の酸化を抑えることができる。

15 本発明の主相系合金を構成する主な相は、ラメラー状 α Fe相の他マトリックスである $R_{2-}T_{14}B$ 相、Bリッチ相である。その他、デンドライト状 α Fe相やデンドライト状 $R_{2-}T_{17}$ 相が生成する場合があり、これらの相が生成した場合、組成バランスが崩れ、これらの相の付近にRリッチ相が多数生成する。以下図面を参考し本発明をより詳しく述べる。

20

図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1で製造された主相系合金のSEMによる反射電子顕微鏡写真である。

第2図は本発明の実施例2で製造された主相系合金のSEMによる反射電子顕微鏡写真である。

第3図は公知の主相系合金のSEMによる反射電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

第1図および第2図に本発明の代表的な組織のSEMによる反射電子顕

微鏡写真を示す。第1図および第2図で灰色に見える相がマトリックスである $R_2T_{14}B$ 相であり、薄い黒色の細い線状に見える相がラメラー状 αFe 相である。また第2図で多数の薄い黒色の点がデンドライト状に生成した R_2T_{17} 相であり、多数の濃い黒い点がデンドライト状 αFe 相である。デンドライト状 R_2T_{17} 相およびデンドライト状 αFe 相の付近にある多数の白い点は、組成バランスが崩れたために生成したRリッチ相である。

一般に使用されている公知の組織のR-T-B焼結磁石製造用原料合金を構成する主な相は、マトリックスである $R_2T_{14}B$ 相、ラメラー状Rリッチ相およびBリッチ相である。その他、デンドライト状 αFe 相が生成する場合がある。この相が生成した場合、組成バランスが崩れ、この相の付近にRリッチ相が生成する。第3図にこの公知の組織のSEMによる反射電子顕微鏡写真を示す。第3図で灰色に見える相がマトリックスである $R_2T_{14}B$ 相であり、白い線状に見える相がラメラー状Rリッチ相である。また、多数の濃い黒い点がデンドライト状 αFe 相である。デンドライド αFe 相の付近にある多数の白い点は、組成バランスが崩れたために生成したRリッチ相である。

なお、Rリッチ相の融点は約660°Cであり、鋳造凝固後から660°Cまでの冷却速度が遅い場合や660°C以上で熱処理をすると、ラメラー状Rリッチが途中で切れて丸みを帯びてくる。本明細書では、このように形状が変化したRリッチ相もラメラー状と見なす。

第1図および第2図と第3図の比較から、本発明の主相系合金の組織は、一般に使用されている公知の組織のR-T-B焼結磁石製造用原料合金の組織とは明らかに異なることが判る。

本発明の主相系合金では、R成分が $R_2T_{14}B$ 相のR成分以下であり、公知の組織で見られるようなラメラー状Rリッチ相はR成分の不足により実質的に存在せず、R成分に対して相対的に余分のFe成分がラメラー状相として生成する。その生成量は、生成領域すなわち、 $R_2T_{14}B$ 相マトリックスの第1領域内に分散生成したラメラー状 αFe 相と当該第1領域

のマトリックスの合計が5体積%以上である。

一方、焼結磁石の生産性および磁気特性に有害なデンドライト状 α Fe相については、その生成領域（すなわち、 R_2 T_{14} B相マトリックスの第1の領域内に分散生成したデンドライト状 α Fe相とマトリックスの第1の領域の合計）が10体積%以下、好ましくは5体積%以下より好ましくは0体積%である。デンドライト状 α Fe相が生成している領域が10体積%を超えると、原料合金の粉碎性が著しく低下し、粉碎時の組成変動の原因になるとともに、磁気特性の低下やバラツキの増加を引き起こす。

ラメラー状 α Fe相が生成した領域やデンドライト状 α Fe相が生成した領域の測定方法は、体積%と面積%は同等であるとしてよいため、例えば、合金の断面の組織をSEMの反射電子像で写真に撮り、画像処理装置を使用して求める方法がある。つまり、組織の様子は観察する場所によって違う場合があるので、断面の任意の場所を10箇所以上選んでSEMの反射電子像で写真に撮り、観察した断面の面積の合計と、ラメラー状 α Fe相が生成した領域またはデンドライト状 α Fe相が生成した領域の合計の面積を求め、両者の比を求めればよい。

なお、本発明の主相系合金の構成相のうち R_2 T_{14} 相は焼結磁石の製造工程で粉碎効率の低下などの問題は起こさない。また、この相は磁気的にはソフト相であり、焼結磁石中に存在すれば保磁力と角型性を低下させる。しかし、適切な組成の粒界相合金と当該主相系合金の混合粒を焼結すると焼結時に消失するので問題はない。

続いて、本発明の主相系合金の製造方法を説明する。通常の金型鋳造法で製造した合金ではその大部分の領域で有害なデンドライト状 α Fe相が生成してしまう。このようなデンドライト状 α Fe相の生成を抑えるためには、従来の金型鋳造法よりも速い冷却速度で凝固させることが必要であり、例えばストリップキャスティング法が適している。この方法では、平均厚さ0.1～0.5mm程度の薄板を鋳造することができるので、凝固は従来の金型鋳造法よりも速い冷却速度で進行する。ストリップキャスティング法には単ロール法と双ロール法があり、どちらを選択してもよい

が、装置が簡単で運転条件の制御も容易な単ロール法の方が好ましい。さらに、ロール上での凝固速度を速くするため、ロールの周囲を熱伝導率の大きいHe霧囲気にしてよい。なお、本発明の主相系合金の製造方法は、ストリップキャスティングに限定されるものではなく、本発明の組織5にできる製造法を適切に選択すればよい。

本発明の主相系合金の組織にするための組成は、Rが実質的にNd, Pr, Dyから成り、その含有量の合計が10～11.8at%であり、このうちDyが1～6at%含有されており、Bの含有量が5.88～8.00at%であり、残部Tから成ることである。

10 Rが11.8at%よりも多い場合、酸化し易いラメラー状Rリッチ相が生成してしまう。一方、Rが10at%よりも少ない場合は、ストリップキャスティング法のように鋳造後の冷却速度が速い方法で鋳造してもデンドライト状 α Fe相が多量に生成してしまい、その生成領域を10体積%以下に抑えることができない。このためRの含有量を10～11.8at%に限定した。

Dyはデンドライト状 α Fe相を生成し難くするため、本発明ではDyを含有させることは重要である。Dy含有量を1at%以上にすれば、デンドライト状 α Fe相が生成している領域を10体積%以下にすることができる。一方、Dy含有量を多くしていくと、デンドライト状 α Fe相が益々生成し難くなるものの、Dyは高価であり、また焼結磁石の20磁化を低下させることから現実的な観点から6at%以下とした。以上の理由によりDyの含有量を1～6at%に限定した。なお、Dyは異方性磁界が大きく、Dyを含有した焼結磁石では保磁力が高くなる。したがって本発明による焼結磁石は高温になり、また減磁界にさらされるために高い保磁力が必要なモーター用に適している。

Bについては、5.88at%よりも少ないと、デンドライト状 α Fe相が多量に生成し、その生成領域を10体積%以下にできなくなる。また、粒界相合金としてBを含有しないR-T系合金を使用した場合、粒界相合金と主相系合金との配合比率をどのようにしても配合組成でBが不足

し、焼結後に磁気的にソフトな R_2Fe_{17} 相が存在し、保磁力と角型性が低下してしまう。一方、Bの含有量が多いほどデンドライト状 αFe 相は生成し難くなる。ところがBの含有量が 8.00 at% を超えると、焼結後に非磁性である B リッチ相をほぼ 0 にするような配合比率では、R 量が 5 かなり多い焼結磁石になり、残留磁束密度が低下してしまう。また、同じく磁束密度を高くするため焼結後の R 含有量が少な目になるような配合比率では、焼結後に多量の B リッチ相が多量に残存し、やはり残留磁束密度が低下してしまう。このため、主相系合金の B を 5.88 ~ 8.00 at% に限定した。

10 本発明の粒界相合金の組成については、R が 15 at% 以上含まれている必要がある。粒界相合金の R が 15 at% より少ないと αFe 相が生成し易くなる。また焼結磁石の組成で B が不足しないように B 含有量の多い主相系合金と混合した場合、混合後の R 成分が少なくなる。このため良好な磁気特性を確保するための許容酸素温度が低くなりすぎるので、良好な 15 磁気特性の焼結磁石が現実的に製造できなくなる。したがって粒界相合金には R は 15 at% 以上含まれている必要がある。

なお、粒界相合金としては R-T 系合金および R-T-B 系合金のうちの 1 種または 2 種を混合して使用することができる。

本発明の粒界相合金は、通常の金型鋳造法、遠心鋳造法（例えば、特開 20 平 8-296005）、ストリップキャスティング法で製造することができ、どの方法で製造するかについては、水素解碎などを含む粉碎における効率性や製造に関わる経済性で適宜選択すればよい。

以上のようにして得られた主相系合金と粒界相合金は、混合後、焼結して磁石にする。この時の配合比率は、主相系合金が 60 重量% 以上であり、粒界相合金は 40 重量% 以下である。それぞれの配合が主相系合金が 60 重量% 未満であり粒界相合金が 40 重量% を超える場合、焼結磁石の含まれる R が多くなり、残留磁束密度が低下してしまう。このため、主相系合金を 60 重量% 以上、粒界相合金を 40 重量% 以下で配合しなければならない。

なお、Coには耐食性を改善する効果があるため、R成分が多く酸化し易い粒界相合金にはCoを1at%以上含有させる方が好ましい。Coを1at%以上含ませることにより、化学的に安定なR₃(Fe・Co)が生成するので、焼結磁石製造時の酸化を抑えることができる。また主相系5合金と混合して製造した焼結磁石においてもCoが含有されることで、保磁力温度特性と耐食性が改善される。但し、Co含有量が1at%未満ではこれらの効果が小さくなってしまう。

主相系合金および粒界相合金は、水素解碎、N₂ガスやArガスなどの不活性ガス中でブラウンミルなどにより約0.5mm以下まで粉碎する中10粉碎、N₂ガスやArガスなどの不活性ガス中でのジェットミル、有機溶剤中でのボールミルやアトライターなどによる微粉碎を経てフィッシャー型サブシブサイザー(FSSS)による測定で2~5μmまで微粉碎される。なお、水素解碎するに当っては、ストリップのままの形状で実施してもよいが、10mm以下まで粗粉碎して金属表面を露出させてから実施す15ることが望ましい。

この粉碎工程のうち、水素解碎については実施せず、粗粉碎した後、直ちに中粉碎してもよい。また、適切な水素解碎条件を選定すれば、中粉碎を実施せず、直ちに微粉碎することもできる。

主相系合金と粒界相合金の混合については、粗粉碎、水素解碎、中粉碎、微粉碎のどの粉碎工程で実施してもよい。即ち、本発明では、磁場成形工程までにこれらの合金が均一に混合されていることが重要であり、粉碎方法の選定や混合方法の選定には限定されない。なお均一な混合は、不活性ガス中でV型ブレンダーなどで実施することが望ましい。また、磁場成形での配向率を向上させるため、混合粉にはステアリン酸亜鉛などの潤25滑剤を0.01~1重量%を添加することが望ましい。

なお、主相系合金の水素解碎工程のうち、水素吸蔵処理は水素雰囲気中100℃以上の温度で実施することが好ましい。この時の水素雰囲気中の水素ガス圧は経済性や安全性の観点から200 Torr~10kgf/cm²が好ましい。脱水素処理工程は、水素吸蔵工程で発熱した合金を十

分冷却した後、常温で真空にして1次の脱水素処理を行い、さらにAr中または真空中400℃～750℃で3.0分以上保持することにより2次脱水素処理を行うことが好ましい。この脱水素処理工程を行うことにより、次工程以降での耐酸化性が向上する、なお、作業効率の観点から1次の脱水素処理を省略することも可能である。

均一に混合された微粉は、大気中または不活性ガス中で磁場成形機で成形した後、真空中またはArガスなどの不活性ガス雰囲中で1000～1100℃で焼結させる。なお水素解碎を実施した場合は、十分に焼結させるため焼結前に成形体中の水素を安全に除く必要があり、そのためには真空中700～900℃で1時間以上保持しなければならない。また焼結後に時効処理すると保磁力が向上する。好ましい時効処理条件は真空中またはArガスなどの不活性ガス雰囲気中で500～700℃で1時間以上保持しその後急冷することである。

本発明で得られた焼結磁石は、酸素温度を低く抑えても異常粒成長しない。その理由は明確ではないが、1040℃付近まで主相系合金中に多量に存在するBリッチ相が結晶粒の成長を抑制しているためと思われる。主相系合金中にBリッチが多量に存在することも発明の特徴である。

本発明における組成について補足説明する。

本発明の主相系合金のT成分は、Feを必須とし、焼結磁石の耐食性や20温度特性の改善のため一部をCo, Niの1種または2種で置換することができる。但し、置換量の合計は、混合焼結後の組成でT成分の50重量%を超えないようにしなければならない。50重量%を超えると高い保磁力が得られなくなるとともに、角型性も低下する。

また本発明の主相系合金のB成分も、一部をC, Nの1種または2種で置換できる。但し、置換量の合計は、混合焼結後の組成でB+C+N成分の30重量%を超えないようにしなければならない。30重量%を超えると高い保磁力が得られなくなるとともに、角型性も低下する。

さらに、保磁力の時効温度依存性の改善のため、主相系合金および粒界相合金にCuを添加することができる。また保磁力を向上させるため、主

相系合金および粒界相合金に Al, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Ta, Mo, W, Ca, Sn, Zr, Hf のうち 1 種または複数を組み合わせて添加してもよい。但し、焼結磁石の残留磁束密度を低下させないため、Cu を含むこれらの成分の合計の添加量は、混合焼結後の組成で 5 重量%
5 を超えないようにしなければならない。

なお、本発明の主相系合金および粒界相合金には、Y, La, Ce, Sm, C, O, N, Si, Ca など工業生産上不可避的不純物の存在は許容できる。

以上説明したように、本発明によれば、許容酸素濃度が例えば 3000
10 ppm 以下の高性能焼結磁石を製造するための原料合金として最適な合金の供給が可能になり、且つ焼結時に結晶粒が異常成長し難い高性能な焼結磁石を製造することができる。

実施例および比較例

15 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

表 1 記載の組成の主相系合金を溶解後ストリップキャスティング法で鋳造した（鋳造温度 1450°C）。ストリップキャスティング法で使用した銅製ロールは直径 40 cm であり、銅製ロールの周速度は 0.98 m/秒
20 に設定した。得られた合金はフレーク状であり、その平均厚さは 0.35 mm であった。

この合金断面の SEM (走査型電子顕微鏡) による反射電子写真は第 1 図の通りであった。EDX (エネルギー分散型 X 型分析装置) による各相の定量分析および XRD (粉末 X 線回折法) から、この写真で灰色に見えるマトリックス相は $R_2 Fe_{14}B$ 相であり、黒い線に見えるラメラー状相は αFe 相である。ラメラー状 R リッチ相とデンドライト状 αFe 相は認められなかった。なお、B リッチ相は、XRD では確認されたが、反射電子像では確認されなかった。反射電子像では B リッチ相の色と $R_2 Fe_{14}B$ 相の色がよく似ているため両者を区別できなかったためであると思われ

る。

この合金フレークの任意の 10箇所の断面の反射電子写真像を画像処理装置で解折してラメラー状 α Fe 相が生成している領域を求めたところ、95 体積% であった。残り 5 体積% は R_2 Fe₁₄B 相しか観察されなかつ
5 た部分であった。

実施例 2

表 1 記載の組成の主相系合金を実施例 1 と同様の条件でストリップキャスティング法で鋳造して、平均厚さが 0.30 mm でフレーク状合金を得た。この合金の断面の SEM による反射電子写真は第 2 図の通りであつ
10 た。EDX による各相の定量分析および XRD から、この写真で灰色に見えるマトリックス相は R_2 Fe₁₄B 相であり、黒い線に見える相はラメラー状 α Fe 相、多数の黒色点状相はデンドライト状 R_2 Fe₁₇ 相、濃い黒色に見える相はデンドライト状 α Fe 相である。また、デンドライト状
15 R_2 Fe₁₇ 相の周辺部およびデンドライト状 α Fe 相の周辺部の白い点状に見える相は R リッチ相である。この合金のラメラー状 α Fe 相の生成領域% とデンドライト状 α Fe 相の生成領域を実施例 1 と同様の方法で定量した。結果を表 1 に記す。

実施例 3

表 1 記載の組成の主相系合金を実施例 1 と同様の条件でストリップキャスティング法で鋳造し、平均厚さが 0.32 mm のフレーク状合金を得た。

この合金の断面を SEM の反射電子像、EDX および XRD で同定して確認された主な相は、マトリックス相である R_2 Fe₁₄B 相、ラメラー状 α Fe 相、デンドライト状 R_2 Fe₁₇ 相、デンドライト状 α Fe 相であつ
25 た。また、デンドライト状 R_2 Fe₁₇ 相およびデンドライト状 α Fe 相の周辺には R リッチ相が多数の点状に生成していた。なお、B リッチ相は、XRD のみで生成していることが確認され、他の方法では生成が確認されなかつた。

この合金のラメラー状 α Fe 相の生成領域とデンドライト状 α Fe 相の

生成領域を実施例 1 と同様の方法で定量した。結果を表 1 に記す。

実施例 4

表 1 に記載の組成の主相系合金を実施例 1 と同様の条件でストリップキャスティング法で鋳造した。この合金の組成は実施例 1 の合金の Fe 成分の 5 一部を Co で置換した組成である。得られた合金はフレーク状であり、その平均の厚さは 0.33 mm であった。

この合金の断面を SEM の反射電子像、 E D X および X R D で生成している相を同定した。その結果、生成している主な相は、マトリックス相である R_2 (Fe · Co) ₁₄ B 相とラメラー状 α Fe 相であった。なお、 B 10 リッチ相については X R D のみで生成していることが確認されたが、他の方法では生成は確認されなかった。

この合金のラメラー状 α Fe 相の生成領域とデンドライト状 α Fe 相の生成領域を実施例 1 と同様の方法で定量した。結果を表 1 に記す。

比較例 1

表 1 記載に示すように R_2 Fe ₁₄ B 相を生成するよりも R 量が多い主相系合金を実施例 1 と同様の条件でストリップキャスティング法で鋳造して、平均厚さが 0.30 mm のフレーク状合金を得た。この合金の生成相を実施例 1 ~ 3 と同様の方法で調べたところ、多量のラメラー状 R リッチ相、少量のデンドライト状 α Fe 相および B リッチ相が生成していた。このデンドライト状 α Fe 相の周辺に R リッチ相が多数の点状に生成していた。ラメラー状 α Fe 相は認められなかった。なお、 B リッチ相については、 X R D のみで生成していることが確認されたが、他の方法では生成が確認されなかった。

この合金のラメラー状 α Fe 相の生成領域とデンドライト状 α Fe の生成領域を実施例 1 と同様の方法で求めた。結果を表 1 に記す。

比較例 2

表 1 に示すように Dy がない組成の主相系合金を実施例 1 と同様の条件でストリップキャスティング法で鋳造した。得られたフレーク状合金の平均厚さは 0.29 mm であった。

生成相を実施例 1～3 と同様の方法で調べたところ、マトリックス相である $R_{2-}Fe_{14}B$ 相、ラメラー状 αFe 相、デンドライト状 αFe 相および B リッチ相であった。また、デンドライト状 αFe 相の周辺には R リッチ相が多数点状に生成していた。なお、 B リッチ相については、XRD で 5 生成していることを確認したが他の方法では確認されなかった。

この合金のラメラー状 αFe 相の生成領域とデンドライト状 αFe 相の生成領域を実施例 1 と同様の方法で定量した。結果を表 1 に記す。

比較例 3

表 1 に示すように Dy がない主相系合金を実施例 1 と同様の条件でスト 10 リップキャスティング法で鋳造して、平均厚さが 0.33 mm のフレーク 状合金を得た。

生成相を実施例 1～3 と同様の方法で調べたところ、マトリックス相である $R_{2-}Fe_{14}B$ 相、ラメラー状 αFe 相、デンドライト状 αFe 相であ 15 った。また、デンドライト状 αFe 相の周辺には R リッチ相が多数の点状 に生成していた。

この合金のラメラー状 αFe 相の生成領域とデンドライト状 αFe 相の生成領域を実施例 1 と同様の方法で定量した。結果を表 1 に記す。

比較例 4

表 1 に示すように多量の Dy を含む主相系合金を実施例 1 と同様の条件 20 でストリップキャスティング法で鋳造して、平均厚さが 0.31 mm のフ レーク状合金を得た。

生成相を実施例 1～3 と同様の方法で調べたところ、マトリックス相である $R_{2-}Fe_{14}B$ 相、ラメラー状 αFe 相、デンドライト状 $R_{2-}Fe_{17}$ 相、デンドライト状 αFe 相であった。またデンドライト状 $R_{2-}Fe_{17}$ 相 25 およびデンドライト状 αFe 相の周辺には R リッチ相が多数の点状に生成 していた。なお、 B リッチ相については、XRD で生成していることを確 認したが、他の方法では確認されなかった。

この合金のラメラー状 αFe 相の生成領域とデンドライト状 αFe 相の生成領域を実施例 1 と同様の定量した。結果を表 1 に記す。

比較例 5

表 1 に示すように B 量が多い主相系合金を実施例 1 と同様の条件でストリップキャスティング法で鋳造して。平均厚さが 0.32 mm のフレーク状合金を得た。

5 生成相を実施例 1～3 と同様の方法で調べたところ、マトリックス相である $R_2 Fe_{14}B$ 相、ラメラー状 αFe 相、デンドライト状 $R_2 Fe_{17}$ 相、デンドライト状 αFe 相であった。また、デンドライト状 $R_2 Fe_{17}$ 相およびデンドライト状 αFe 相の周辺には R リッチ相が多数の点状に生成していた。なお、B リッチ相については、実施例 1～3 よりも多量に生成していることを XRD で確認した。

この合金のラメラー状 αFe の生成領域とデンドライト状 αFe の生成領域を実施例 1 と同様の方法で定量した。結果を表 1 に記す。

表1. 主相系合金の組成、厚さおよび相組織

	Nd ^{at%}	Pr ^{at%}	Dy ^{at%}	B ^{at%}	Co ^{at%}	Fe ^{at%}	合金の 厚さ mm	ニア ^α Fe の生成量 の体積%	生成している相(印:確認された相)			
									R2T14B相 ガラス aFe	R2T14B相 ガラス aFe	R2T14B相 ガラス Rリッチ相	R2T14B相 ガラス Rリッチ相
実施例1	11.67	8.63	0.01	3.03	7.05	0	81.28	0.35	95	0	○	○
実施例2	11.76	9.04	0.01	2.71	5.93	0	82.31	0.30	72	2	○	○
実施例3	10.42	8.24	0.01	2.17	7.90	0	81.68	0.32	14	9	○	○
実施例4	11.67	8.64	0.01	3.02	7.05	0.54	80.74	0.33	94	0	○	○
比較例1	12.44	12.43	0.01	0	7.07	0	80.49	0.30	0	1	○	○
比較例2	11.69	11.67	0.02	0	7.00	0	81.31	0.29	71	22	○	○
比較例3	9.92	9.90	0.01	0	5.03	0	85.05	0.33	8	88	○	○
比較例4	11.77	5.32	0.01	6.44	7.13	0	81.10	0.31	3	0	○	○
比較例5	11.58	8.59	0.01	2.98	9.00	0	79.42	0.32	98	0	○	○

実施例 5

表 2 記載の粒界相合金「R 合金 1」を銅製鋳型を用いて厚さが 5 mm になるように鋳造し、ジョークラッシャーで 5 mm 以下まで粉碎した。なお、この合金の断面を SEM の反射電子像および EDX で観察したが、 α 5 Fe 相は認められなかった。

その後、5 mm 以下まで粉碎した実施例 1 の主相系合金と R 合金 1 を、焼結磁石化後の組成で B リッチ相がほとんど無くなるように、重量比で 8 3 : 1 7 になるように配合した。この配合物を N₂ ガス中で V 型ブレンダーで均一に混合した後、水素解碎した。脱水素処理条件は真空中 500 °C 10 で 1 時間保持とした。

得られた混合粉を N₂ ガス中で 0.5 mm 以下までブラウンミルで粉碎した。この混合粉にステアリン酸亜鉛を 0.05 wt % 均一に配合した後、N₂ ガス中でジェットミル粉碎した。得られた混合微粉の平均粒度は 3.4 μ m (FSSS) であった。

15 この混合微粉を磁場中成形した。

この圧粉成形体を真空炉に入れ、800 °C で 1 時間保持して圧粉成形体中の水素を完全に除去した後、1060 °C 3 時間保持して焼結させた。その後、真空中 560 °C で 1 時間保持して時効を行い、次に急冷した。得られた焼結体の磁気特性を表 4 に記載する。

20 また、焼結体の断面を偏光顕微鏡で観察したところ、結晶粒の大きさは 10 ~ 15 μ m であり、異常成長した結晶粒は認められなかった。

実施例 6

表 2 記載の粒界相合金「R 合金 2」を実施例 5 と同様の方法で製造し、ジョークラッシャーで 5 mm 以下まで粉碎した。なお、この合金の断面を 25 SEM の反射電子像および EDX で観察したが、 α Fe 相は認められなかった。

実施例 5 と同様の方法で、実施例 1 の主相系合金と R 合金 2 の混合微粉を調製した。焼結磁石化後の組成で Nd, Pr, Dy の合計の組成が実施例 5 とほとんど同じであり、また B リッチ相がほとんど無くなるように、

混合比率は重量比で 83 : 17 とした。得られた混合微粉の平均粒度は 3.3 μm (F S S S) であった。その後、実施例 5 と同様の方法で磁場中成形、焼結および時効を行って焼結磁石を作製した。但し、焼結温度は 1060°C および 1100°C とした。

5 得られた焼結体の磁気特性を表 4 に記載する。また、焼結体の断面を偏光顕微鏡で観察したところ、1060°C での焼結磁石の結晶粒の大きさは 10~15 μm であり、1100°C での焼結磁石の結晶粒の大きさは 15~20 μm であった。何れの焼結磁石ともに異常成長した結晶粒は認められなかった。

10 実施例 7

実施例 4 の主相系合金と R 合金 2 を用いて、実施例 5 と同様の方法で混合微粉を調製した。焼結磁石化後の組成で Nd, Pr, Dy の合計の組成が実施例 6 とほとんど同じになり、また B リッチ相がほとんど無くなるよう、混合比率は重量比で 83 : 17 とした。得られた微粉の平均粒度は 15 3.4 μm (F S S S) であった。この混合微粉を用いて、実施例 5 と同様の方法で磁場中成形、焼結および時効行って焼結磁石を作製した。但し、焼結温度は 1060°C および 1100°C とし、それぞれでの保持時間は 3 時間とした。

得られた焼結体の磁気特性を表 4 に記載する。

20 また、焼結体の断面を偏光顕微鏡で観察したところ、1060°C 焼結磁石の結晶粒の大きさは 10~15 μm であり、1100°C 焼結磁石の結晶粒の大きさは 15~20 μm であった。ともに異常成長した結晶粒は認められなかった。

実施例 8

25 表 2 記載の粒界相合金「R 合金 3」を実施例 5 と同様の方法で製造し、ジョークラッシャーで 5 mm 以下まで粉碎した。なお、この合金の断面を SEM の反射電子像および EDX で観察したが、 α Fe 相は認められなかった。

実施例 1 の主相系合金、R 合金 2 および R 合金 3 を用いて、実施例 5 と

同様の方法で混合微粉を調製した。焼結磁石化後の組成でBリッチ相がほとんど無くなるように、混合比率は重量比で80:15:5とした。得られた微粉の平均粒度は3.4 μm (F S S S) であった。

この混合微粉を用いて、実施例5と同様の方法で磁場中成形、焼結および時効を行なって焼結磁石を作製し、但し、焼結温度は1060°Cおよび1100°Cとし、それぞれでの保持時間は3時間とした。

また、焼結体の断面を偏光顕微鏡で観察したところ、1060°Cでの焼結磁石の結晶粒の大きさは10~15 μmであり、1100°Cでの焼結磁石の結晶粒の大きさは15~20 μmであった。ともに異常成長した結晶粒は認められなかった。

比較例6

表3に記載のように、実施例6の混合粉と同様な組成になるように原料を配合して、実施例1と同様の条件でストリップキャスティング法（一合金法）で平均厚さが0.35 mmのフレーク状合金を得た。

この合金の断面をSEMの反射電子像で観察した。その結果、マトリックス相であるR₂Fe₁₄B相の他、多数のラメラー状Rリッチ相が生成していた。デンドライト状αFe相は認められなかった。

この合金を実施例5と同様の方法で微粉にした。但し、水素解碎における吸水素工程は常温だけで実施した。得られた微粉の平均粒度は3.4 μm (F S S S) であった。この微粉を用いて、実施例5と同様の方法で磁場中成形、焼結および時効を行って焼結磁石を作製した。但し、焼結温度は1060°Cおよび1100°Cとし、それぞれでの保持時間は3時間とした。

得られた焼結体の磁気特性を表4に記載する。1100°C焼結磁石の磁気特性は1060°C焼結磁石の磁気特性よりも低下した。また1100°C焼結磁石の減磁曲線にはくびれがあり、角型性も悪かった。

また、焼結体の断面を偏光顕微鏡で観察したところ、1060°Cでの焼結磁石では結晶粒の大きさは15~20 μmであり、異常成長した結晶粒は認められなかった。一方、1100°Cでの焼結磁石の場合は、焼結磁石

の破面の目視観察でも 0.1 ~ 0.5 mm 程度の粗大結晶粒が多数観察された。

比較例 7

比較例 4 の主相系合金と R 合金 2 を用いて、実施例 5 と同様の方法で混合微粉を調製した。焼結磁石化後の組成で B 相がほとんど無くなるように、混合比率は重量比で 83 : 17 とした。得られた微粉の平均粒度は 3.3 μm (F S S S) であった。

この混合微粉を用いて、実施例 5 と同様の方法で磁場中成形、焼結および時効を行って焼結磁石を作製した。

得られた焼結体の磁気特性を表 4 に記載する。Dy 成分を除き磁石化後の組成がよく似ている実施例 8 の焼結磁石と比較すると、この焼結磁石では Dy が多すぎるため、固有保磁力 (iHc) が極めて大きい一方、残留磁化 (Br) が 1.1 kG、また最大エネルギー積 (BH) max が 9.8 MG Oe にそれぞれ低下した。

なお、焼結体の断面を偏光顕微鏡で観察したところ、結晶粒の大きさは 10 ~ 15 μm であり、異常成長した結晶粒は認められなかった。

比較例 8

比較例 5 の主相系合金と R 合金 2 を用いて、実施例 5 と同様の方法で混合微粉を調製した。焼結磁石後の組成で Nd、Pr、Dy の合計の組成が実施例 6 とほとんど同じになるように、混合比率は重量比で 83 : 17 とした。得られた微粉の平均粒度は 3.4 μm (F S S S) であった。

この混合微粉を用いて、実施例 5 と同様の方法で磁場中成形、焼結および時効して焼結磁石を作製した。

得られた焼結体の磁気特性を表 4 に記載する。B 成分を除き磁石化後の組成がよく似ている実施例 6 の焼結磁石と比較すると、この焼結磁石では B が多すぎるため、残留磁化 (Br) が 0.6 kG、最大エネルギー積 (BH) max が 4.3 MG Oe にそれぞれ低下した。

なお、焼結体の断面を偏光顕微鏡で観察したところ、結晶粒の大きさは 10 ~ 15 μm であり、異常成長した結晶粒は認められなかった。

比較例 9

比較例 2 の主相系合金と R 合金 2 を用いて、実施例 5 と同様の方法で混合微粉を調製した。焼結磁石化後の組成で B リッチ相がほとんど無くなるように、混合比率は重量比で 83 : 17 とした。得られた微粉の平均粒度 5 は 3.4 μm (F S S S) であった。

この混合微粉を用いて、実施例 5 と同様の方法で磁場中成形、焼結および時効して焼結磁石を作製した。

得られた焼結磁石の磁気特性を表 4 に記載する。減磁曲線の角型性はかなり悪かった。この焼結磁石の Fe 成分を分析したところ、ブラウンミル 10 粉碎後の混合粉の Fe 成分よりも 0.4 wt% 減少していた。一方、ジェットミル装置内に残留していた粉末の Fe 成分を分析したところ、ブラウンミル粉碎後の混合粉の Fe 成分よりも 1.5 wt% 増加していた。これらのことから、主相系合金にデンドライト状 α Fe 相が多量に生成していると、ジェットミル粉碎でこの α Fe 相が微粉碎されにくいため、ジェットミル内に残留し、粉末の組成が元のものより R リッチ側にずれること及び粉末の組成ずれと、粉末に含まれた α Fe が原因となって磁石の磁気特性も低下することが確認された。

表2. 粒界相合金の組成

	Nd+Pr+Dy at%	ND at%	Pr at%	Dy at%	B at%	Co at%	Cu at%	Fe at%
R合金1	28.57	25.59	0.02	2.96	0	0	0	71.43
R合金2	28.6	25.68	0.02	2.96	0	4.28	0.35	66.71
R合金3	27.26	24.41	0.02	2.83	5.76	0	0	66.98
R合金4	14.52	11.64	0.02	2.86	0	4.3	0.35	80.83

表3. 一合金法用原料合金の組成および厚さ

	組成								合金の 厚さ mm
	Nd+Pr+Dy at%	ND at%	Pr at%	Dy at%	B at%	Co at%	Cu at%	Fe at%	
比較例6	14.18	11.14	0.01	3.03	6.18	0.58	0.05	79.01	0.35

表4. 焼結磁石の磁気特性およびおおよその結晶粒の大きさ

	磁 気 特 性					結晶粒 (μm)
	焼結温度 ℃	焼結密度 g/cm ³	B _r KG	iH _c kOe	(BH) _{max} MGoe	
実施例5	1060	7.52	12.0	27.8	35.5	10~15
実施例6	1060	7.51	11.8	27.6	34.4	15~20
実施例6	1100	7.57	12.1	26.5	35.0	10~15
実施例7	1060	7.52	12.0	27.2	34.2	15~20
実施例7	1100	7.57	12.2	26.3	35.1	10~15
実施例8	1060	7.52	11.8	26.7	33.6	15~20
実施例8	1100	7.58	12.0	25.8	34.5	15~20
比較例6	1060	7.51	12.0	27.2	35.1	$\phi 0.1 \sim \phi 0.5\text{mm}$ の粗大粒多数
比較例6	1100	7.58	11.7	23.7	29.8	15~20
比較例7	1060	7.52	10.1	30	24.4	15~20
比較例8	1060	7.52	11.2	27.0	30.1	15~20
比較例9	1060	7.52	12.3	8.9	16.4	10~15

比較例 1 0

表2記載の粒界相合金「R合金4」を実施例2と同様の条件で鋳造した。

この合金の断面をSEMの反射電子像で観察およびEDX分析したところ、多量の α Fe相が生成していることが判かった。この合金断面で任意の位置を10箇所選んで反射電子写真を撮り、画像処理装置で生成している α Fe相の生成領域を定量したところ、38体積%であった。

実施例9

実施例6で作製した磁場中成形後の圧粉成形体を大気中に放置し、酸素温度の変化を測定した。結果を表5に記す。

比較例 1 1

比較例1の主相系合金とR合金2を用いて、実施例5と同様の方法で混合微粉を作製した。焼結磁石化後の組成でBリッチ相がほとんど無くなるように、混合比率は重量比で83:17とした。得られた微粉の平均粒度は3.4 μ m(FSSS)であった。

この混合微粉を用いて、実施例5と同様の方法で磁場圧粉成形した。この圧粉成形体の、酸素濃度の変化を測定した。結果を表5に記す。実施例9と比較して、圧粉成形体が酸化し易いことが判る。

比較例 1 2

比較例6で作製した磁場中成形後の圧粉成形体を大気中に放置し、酸素濃度の変化を測定した。結果を表5に記す。実施例9と比較して、成形体が酸化し易いことが判かる。

表5. 磁場成形後の成形体の大気中での放置時間と酸素濃度

	大気中での放置時間	
	0時間	6時間
実施例9	3000ppm	3800ppm
比較例11	3000ppm	6900ppm
比較例12	3000ppm	6100ppm

産業上の利用可能性

以上説明したように、 $R_{2-}T_{14}B$ 相の体積率が高い焼結合金ではデンドライト状 αFe 相が生成して磁気特性を劣化するが、本発明により提供される $R-T-B$ 系焼結磁石の製造に使用される原料合金を使用すると優れた磁気特性が得られる。

請求の範囲

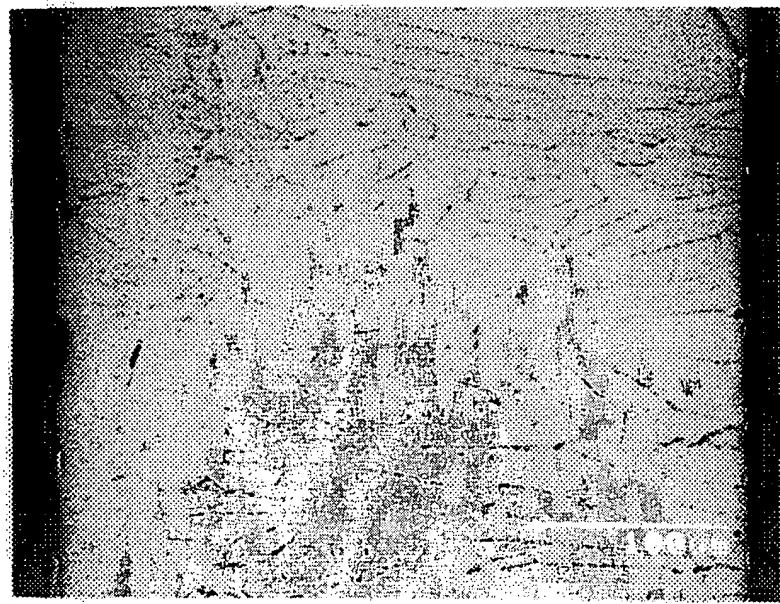
1. $R_2T_{14}B$ (但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種であり、Tは一部をCoおよびNiの1種または2種で置換できるFeであり、Bは一部をC, Nの1種または2種で置換できるB(ほう素)である) からなるR-T-B系焼結磁石の製造に用いられる原料合金において、

前記Rは、1~6 at%のDyと、残部NdおよびPrの少なくとも1種とからなる合計量が10~11.8 at%の希土類元素であり、かつBの含有量が5.88~8.00 at%であり、マトリックスの第1の領域にデンドライド状 α Fe相が分散することがあり、かつ第1の領域とは別の第2の領域にラメラー状 α Fe相が分散しており、さらに前記第1の領域とデントライト状 α Fe相の合計が0~10体積%であり、かつ前記第2の領域とラメラー状 α Fe相の合計が5体積%以上であることを特徴とするR-T-B系焼結磁石の製造に用いられる原料合金。

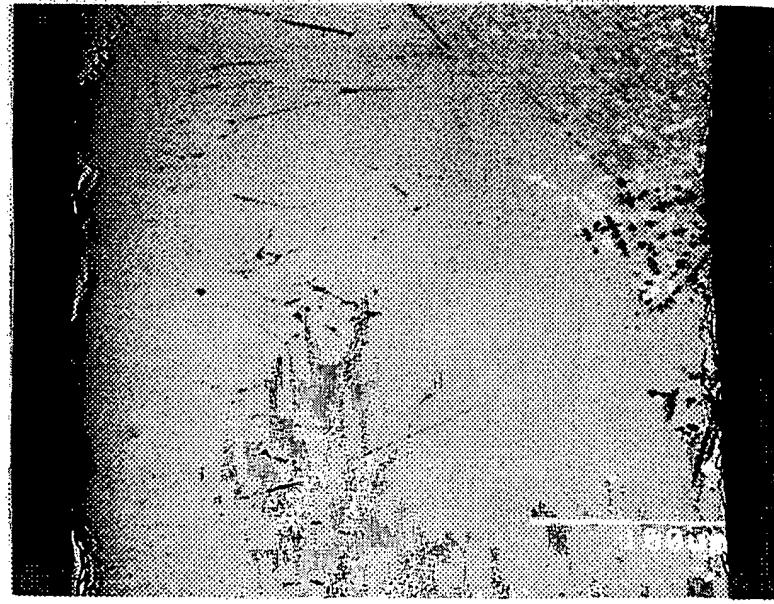
- 前記デンドライト状 α Fe相が生成していず、前記第1の領域と該デンドライト状 α Fe相の合計が0%である請求項1記載の原料合金。
- ストリップキャスティング法により製造され、平均厚さが0.1~0.5 mmである請求項1または2記載の原料合金。
- $R_2T_{14}B$ 相よりR含有量が多いラメラー状Rリッチ相が存在しないことを特徴とする請求項1から3までの何れか1項記載の原料合金。
- 請求項1から4までの何れか1項記載の原料合金からなる主相系合金60%重量以上と、15 at%以上のDy, NdおよびPrの少なくとも1種を含有し、残部前記Tである粒界相合金の40重量%未満とを混合してなるR-T-B系焼結磁石の製造に用いられる原料合金。
- 前記粒界相合金はさらに1重量%以下のBを含有することを特徴とする請求項5記載の原料合金。
- 前記粒界相合金はさらに1 at%以上のCoを含有することを特徴とする請求項5または6記載の原料合金。

8. 請求項 5 から 7 までの何れか 1 項記載の原料合金を粉末化し、磁場中成形し、その後焼結することを特徴とする R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

第 1 図

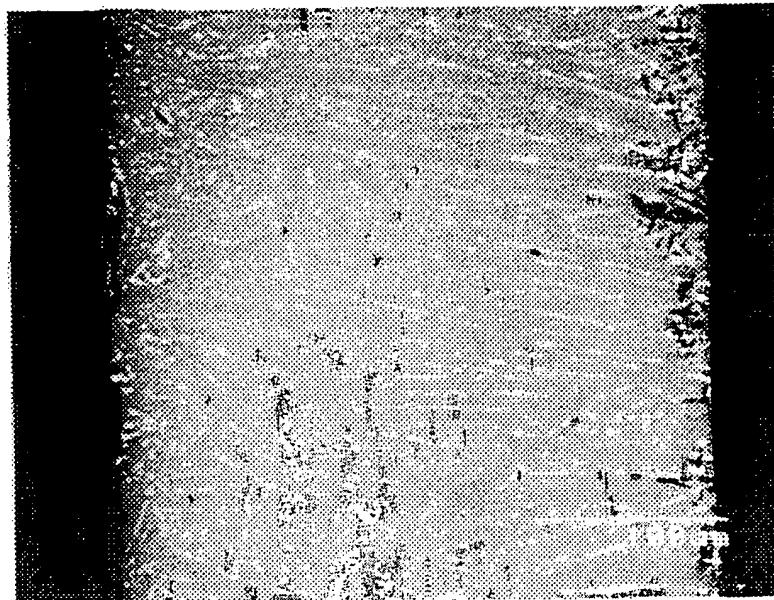


第 2 図



2 / 2

第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C22C38/00, 303, C22C33/02, H01F1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C22C38/00, 303, C22C33/02, H01F1/04-1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-21219, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 January, 1993 (29. 01. 93), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 9-165601, A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 24 June, 1997 (24. 06. 97), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 6-36916, A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 10 February, 1994 (10. 02. 94), Claims (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 1998 (15. 10. 98)Date of mailing of the international search report
27 October, 1998 (27. 10. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int Cl. C 22C 38/00, 303
 C 22C 33/02
 H 01F 1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int Cl. C 22C 38/00, 303
 C 22C 33/02
 H 01F 1/04-1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-21219, A (信越化学工業株式会社), 29, 1月, 1993 (29. 01. 93)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 9-165601, A (住友特殊金属株式会社), 24, 6月, 1997 (24. 06. 97)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 6-36916, A (住友特殊金属株式会社), 10, 2月, 1994 (10. 02. 94)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15. 10. 98	国際調査報告の発送日 27.10.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 武 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 4K 9270 印